

에폭시 변성 실리카 나노입자/폴리우레탄-우레아 나노복합체 필름의 제조 및 특성 연구

주 진 · 김현석 · 김진태* · 유혜진* · 이재룡* · 정인우†

경북대학교 응용화학과
702-701 대구시 북구 산격동 1370
*포스코 표면처리연구 그룹
790-300 경상북도 포항시 남구 괴동 1번지
(2011년 6월 29일 접수, 2011년 9월 1일 채택)

Synthesis and Characterization of Epoxy Silane-modified Silica/Polyurethane-urea Nanocomposite Films

Jin Joo, Hyeon Seok Kim, Jin Tae Kim*, Hye Jin Yoo*, Jae Ryung Lee* and In Woo Cheong†

Department of Applied chemistry, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu-si, Gyeongbuk 702-701, Korea

*Surface Technology Research Group, POSCO, Goedong, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongbuk 790-300, Korea

(Received 29 June 2011; accepted 1 September 2011)

요 약

3-Glycidoxypolytrimethoxy silane(GPTMS)으로 친수성의 실리카 나노입자(SNPs)를 소수화하였으며, 소수화된 SNPs를 폴리우레탄-우레아(PUU) 에멀전과 혼합하여 SNPs/PUU 나노복합체 필름을 제조하였다. 필름 제조 후 PUU 매트릭스 내 SNPs의 함량, SNPs 표면의 소수화 정도, 에폭시 그룹과의 열경화 반응 여부가 필름의 물성에 미치는 영향을 분석하였다. SNP 표면에 도입된 GPTMS의 최대 함량은 $1.99 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ 로 SNP 표면적 기준으로 약 53% 수준이었다. GPTMS에 의한 소수화로 PUU 매트릭스 내 SNPs의 분산성이 향상되었으며, SNPs 함량이 5 wt.%에서 20 wt.%로 증가함에 따라 SNPs/PUU 나노복합체 필름의 유연성은 감소하였으나, 열 안정성은 증가하였다. 특히 Young's modulus와 tensile modulus는 에폭시의 열경화 반응 후에 크게 증가하였다.

Abstract – Hydrophilic silica nanoparticles (SNPs) were treated by using 3-glycidoxypolytrimethoxy silane (GPTMS) and then they were blended with polyurethane-urea (PUU) emulsions to obtain SNPs/PUU nanocomposite films. Thermo-mechanical properties of the nanocomposite films were investigated by varying the grafted amount of GPTMS onto SNPs and the contents of SNPs in the PUU matrix. The thermo-mechanical properties of the nanocomposite films were also compared in terms of the dispersibility of SNPs in the PUU matrix and thermal curing of the GPTMS-grafted SNPs. The maximum amount of grafted GPTMS was $1.99 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, and which covered ca. 53% of the total SNP surface area. ^{29}Si CP/MAS NMR analyses with the deconvolution of peaks revealed the details of polycondensation degree and patterns of GPTMS in the surface modification of SNPs. The surface modification did not significantly affect colloidal stability of the SNPs in aqueous medium; however, the hydrophobic modification of SNPs offered a favorable effect on the dispersibility of SNPs in the PUU matrix as well as better thermal stability. XRD patterns revealed that GPTMS-grafted SNPs broadened the reduced the characteristic peak of polyol in PUU matrix. The composite films became rigid and less flexible as the SNP content increased from 5 wt.% to 20 wt.%. Particularly, Young's modulus and tensile modulus significantly increased after the thermal curing reaction of the epoxy groups in the SNPs.

Key words: Polyurethane-urea, Silica Nanoparticles, Epoxy Silane, Nanocomposites

1. 서 론

고분자-무기 하이브리드 나노복합체는 고분자의 장점인 유연성, 탄력성, 절연성과 무기소재의 장점인 열 안정성, 강도, 경도, 투명성,

높은 굴절률의 조합된 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 최근 내마모성 (anti-abrasion) 코팅 분야의 요구 조건을 충족시킬만한 복합소재로 각광받아 폭넓게 연구되어 왔다[1-7]. 나노 복합체에 사용되는 무기 충전제 종류에는 벤토나이트[2], 운모[8], 실리카[9-15], 알루미늄, 탄소나노튜브[16-18] 등 여러 가지가 있다. 거의 모든 무기 충전제는 친수성 표면을 가지기 때문에 유기물이나 고분자 소재와 복합체를

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: inwoo@knu.ac.kr

형성할 경우, 상용성이 좋지 않아 미세 상 분리(micro-domain separation)가 쉽게 일어난다[12,16]. 이러한 미세 상 분리 형상은 나노복합체의 물성을 저하시키므로, 무기 충전제를 나노 크기에서 연속상인 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시켜야 한다. 이를 위해서는 무기 충전제의 표면을 소수화시켜야 한다[19]. 무기 나노입자의 표면에는 주로 하이드록시(-OH)기가 존재하므로, 화학반응을 통해서 유기 소재와 화학적 결합을 유도하거나, 소수성 그룹을 도입하여 소수화시킨다. 대표적인 물질로서 실란 커플링제(silane coupling agents)를 들 수 있으며, 무기 충전제와 고분자간의 상용성을 제공하거나 고분자와 공유결합을 형성한다.

본 연구에서는 8~20 nm의 입도를 갖는 실리카 나노입자(SiO₂ nanoparticles, 이하 SNPs)에 에폭시 실란을 도입하여 SNPs를 소수화하였다. SNP 소수화를 위해서 3-glycidoxypolytrimethoxy silane (GPTMS)를 사용하였으며, 이론적 표면 도입량을 0, 50, 100%로 도입하였다. 소수화된 SNPs를 폴리우레탄-우레아(polyurethane-urea, 이하 PUU) 고분자 매트릭스에 도입하였으며, 본 연구에 사용된 PUU는 입도 크기가 60~70 nm의 크기를 갖는 에멀전으로, SNPs와 에멀전 혼합을 통해 나노복합체 에멀전을 형성하였다. 나노복합체 에멀전은 필름으로 제조하였으며, SNPs 소수화 정도, SNPs 함량, 에폭시 그룹의 열경화 여부 등이 SNP/PUU 나노복합체의 모폴로지, 열적, 기계적 특성에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

SNPs로 SNOWTEX-N(입도 범위=8~20 nm, 고형분 함량=21 wt.%, Nissan Chemical, Japan)을 사용하였으며, 에폭시 실란 커플링제로 GPTMS(M.W.=236.3 g/mol, Shin-Etsu, Japan)를 사용하였다. 실란 커플링제로 SNP 표면을 소수화하기 위해서 무수 메탄올(Aldrich, USA)과 초순수(resistivity~18.2 MΩ·cm, Waters Co., USA)를 사용하였다. 경질(rigid)의 PUU(평균 입도=45 nm, 고형분=40 wt.%, 제타-전위=-68 mV, pH=7.5) 에멀전은 광양 포스코 표면처리연구소로부터 기증받았다.

2-2. SNPs의 소수화

GPTMS를 이용한 SNPs 소수화 반응은 이중 자켓 반응기(100 mL)에서 순환형 균질기(in-line homogenizer, T50 basic Ultra Turrax®, IKA)를 사용하여 3시간 동안 질소 분위기 하에서 수행하였다. 반응기 온도는 항온조를 이용, 약 23 °C로 유지하였으며, 균질기 교반 속도는 10,000~13,000 rpm으로 유지하였다. GPTMS 도입량은 SNP의 입도와 입자 수를 기준으로 표면적으로 계산하여 결정(평균 입자 크기 측정 후, 고형분 함량을 기준으로 계산함)하였으며, GPTMS 도입량은 methacryloxypoly trimethoxysilane (MPTMS)의 최대 실리카 표면 도입량(3.81×10^{-6} mol/m²)을 기준으로 0, 50, 100 wt.%로 도입하였다[12,20,21]. GPTMS 100% 도입의 경우(SNP-2), 47.6 g의 실리카 나노입자 에멀전에 1.0 g(4.3 mmol)의 GPTMS가 투입되었다. 먼저 GPTMS를 무수 메탄올에 희석, 10 wt.% GPTMS/메탄올 용액 제조 후, 실린지 펌프를 이용해 3시간 동안 연속 주입하였다. GPTMS의 함량에 따라서, 각각 SNP-0 (GPTMS 0 wt.%), SNP-1(GPTMS 50 wt.%), SNP-2(GPTMS 100 wt.%)로 명명하였다.

2-3. SNPs/PUU 나노복합 에멀전과 필름의 제조

GPTMS로 소수화된 SNP 용액을 PUU 에멀전과 함께 혼합 후, 2 시간 동안 순환형 균질기를 사용, 에멀전 혼합하여 SNPs/PUU 나노복합체 에멀전을 제조하였다. SNPs의 함량은 고형분 대비로 각각 5 wt.%와 20 wt.%(PUU 고형분 기준)로 도입하였다. 제조된 에멀전으로부터 건조 필름을 제작하기 위해 지름 5 cm의 알루미늄 접시에 약 2.8~3 g을 넣고 고르게 펼친 후, 건조 오븐에서 80 °C로 24시간 동안 건조하여 필름을 제작하였으며, 제조된 SNPs/PUU 필름은 외관상 투명하였다. SNP-2로 제조된 SNP-2/PUU 필름의 경우에는 200 °C의 건조 오븐에서 60분간 열경화 반응을 수행하였다.

2-4. 분석 방법

SNP 및 GPTMS로 소수화시킨 SNP의 평균 입도와 제타-전위를 분석하기 위해서 광산란법(DLS, H-8000, Otsuka, Japan)을 이용하였다. 측정온도는 상온에서 수행하였으며, 광원으로 632 nm 파장의 He-Ne 레이저를 사용하였다. 입도 측정 시 샘플을 초순수로 희석하여 약 0.05 wt.%로 유지하고, 제타-전위의 분석 시 샘플 농도는 약 0.01 wt.%를 유지하였다.

열중량분석법(TGA, Q50, TA Instr., USA)을 통해서 SNP 표면에 도입된 GPTMS 함량(mol/m² 단위)을 측정하였다. 온도 범위는 상온에서 700 °C이며, 승온 속도는 5 °C/min, 질소 유량은 40 mL/min였다. 이를 통해 도입된 GPTMS 대비 실제 화학적으로 결합된 GPTMS의 백분율을 얻었다.

GPTMS 내 메톡시 그룹의 축합 정도 및 SNP 표면과의 반응 정도를 측정하기 위해서 ²⁹Si CP/MAS NMR(400Hz(B), solid state nuclear magnetic resonance, Avance⁺ model, Bruker, Germany) 분석을 수행하였다. 분석 전 GPTMS로 소수화된 SNPs(SNP-0~2)를 30 °C에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 분석 후 얻어진 피크를 분리(deconvolution, XPEAK®)하여, SNP에서 나타나는 실란올(Si-OH) 그룹의 완전한 응축 정도(degree of condensation, Q₂: Si(OSi)₂(OH)₂, Q₃: Si(OSi)₃(OH), Q₄: Si(OSi)₄)와 GPTMS의 메톡시 그룹((OCH₃)₃)과 SNP의 OH 그룹과의 응축 정도(T₁: RSi(OCH₃)₂(OSi), T₂(T₂') : RSi(OCH₃)(OSi)₂, T₃: RSi(OSi)₃)를 구한 후 이를 아래의 식 (1), (2)와 같이 백분율(D.C.¹: SNP의 응축 반응 백분율, D.C.²: GPTMS의 응축 반응 백분율)로 계산하였다[22-24].

$$D.C.^1(\%) = \frac{Q_4}{Q_2 + Q_3 + Q_4} \times 100 \quad (1)$$

$$D.C.^2(\%) = \frac{[T_1 + 2T_1(T_2') + 3T_3]}{3[T_0 + T_1 + T_2(T_2') + T_3]} \times 100 \quad (2)$$

소수화된 SNPs 및 SNPs/PUU에 대한 특성기 분석을 위해 FT-IR 분석(IR Prestige-21, Shimadzu Co., Japan)을 수행하였다. 순수 SNP와 소수화된 SNPs는 24시간 진공 건조 후 KBr과 혼합하여 펠렛으로 만들어 상온에서 측정하였고, SNPs/PUU 샘플은 80 °C 건조 오븐에서 건조, 필름 상태로 만든 후 상온에서 ATR(Attenuated Total Reflectance) 방식으로 측정하였다.

SNPs/PUU 시편의 결정구조 분석을 위해 다목적 X선 회절분석기(multi-purpose X-ray diffractometer, X'pert PRO MRD/X'pert PRO MPD model, wavelength=1.5404Å, Cu Kα radiation, Philips Co., Netherlands)를 사용, SNP 도입에 따른 PUU 소프트 세그먼트(soft segment) 영역의 변화를 분석하였다. 측정 범위(2θ)는 2°에

서 40°였다.

건조된 샘플의 기계적 강도를 측정하기 위해 만능시험기(UTM, LRKPlus Series, Max. load=500 N, Instron Co., UK)를 이용, 상온에서 10 mm/min의 인장 속도로 측정하였다. 시편의 크기는 10 mm × 50 mm, 두께는 0.35±0.04 mm, 시편당 측정 횟수는 3회로 산술 평균값을 사용하였다.

SNP/PUU 시편의 열적 성질을 측정하기 위해서 시차주사열량법(DSC, Q10, TA Instr., USA)을 이용하여, 5 °C/min의 속도로 질소 하(질소 유량=40 mL/min)에서 온도 범위는 -60 °C에서 250 °C까지 분석을 수행하였다. 샘플의 무게는 7~8 mg였으며, 알루미늄 팬을 봉하여 측정하였다. 또한 열적 안정성 분석을 위해서 열중량분석법(TGA, Q50, TA Instr., USA)을 이용하여 측정하였다. 온도 범위는 상온에서 600 °C이며, 승온 속도는 5 °C/min, 질소 유량은 40 mL/min였다.

SNPs, SNPs/PUU 에멀전, SNPs/PUU 필름의 모폴로지 분석을 위해서 투과전자현미경(TEM, H-7600, 120 kV, Hitachi, Ltd., Japan)을 활용하였다. SNPs와 SNPs/PUU 에멀전은 초순수로 0.01 wt.%로 희석시킨 후, 카본이 코팅된 200-mesh TEM copper grid에 분무, 상온 건조 후 측정하였고, SNPs/PUU 필름은 가늘고 길게 잘라 연필심 모양의 몰드에 넣은 후 에폭시수지(SPI-Pon™-Araldite epoxy embedding kit)로 경화시켜 초박절편기(ultramicrotome)를 사용, 60 nm 크기로 절편 후 200-mesh TEM copper grid에 올려 상온 건조 후 측정하였다[25].

3. 결과 및 토론

3-1. GPTMS로 소수화된 SNP의 특성 분석

Table 1에 GPTMS로 소수화된 SNP 에멀전 합성 시 사용된 양과 동적광산란법에 의해 측정된 평균 입도, 제타-전위 값을 나타내었다. SNP-0의 경우 표면의 하이드록시 음이온으로 인해 제타-전위 값이 -76 mV임을 알 수 있다. GPTMS 함량 증가에 따라서 제타-전위 값은 각각 -66, -51 mV로 감소함을 알 수 있다. 이는 GPTMS 희석을

Table 1. Basic recipe for the hydrophobic modification of SNP and corresponding average particle size and ζ -potential value

Sample ID	Silica emulsion (g)	GPTMS ^a (g)	D _p (nm)	ζ -potential (mV)
SNP-0	47.6	0.0	13	-76
SNP-1	47.6	0.5	16	-66
SNP-2	47.6	1.0	15	-52

^a10 wt.% GPTMS in MeOH was used

위해 사용된 메탄올이 SNP 에멀전에 같이 도입되어 연속상의 유전 상수(dielectric constant)값 감소와 GPTMS의 도입량 증가로 설명될 수 있다. 또한 SNP-2의 경우에도 비교적 -51 mV의 제타-전위 값을 얻을 수 있었는데, 이는 SNP 표면의 GPTMS의 실제 도입량이 높지 않다는 것을 나타낸다[10,12].

입도 크기의 경우, SNP-0는 입자 표면에 존재하는 이온성 그룹의 양이 상대적으로 많기 때문에 광산란 측정 시 상대적으로 큰 입도를 나타냈다. 그러나 GPTMS의 도입량이 증가됨에 따라서 SNP 표면 전하 밀도(surface charge density)가 감소한다. 표면 전하 밀도의 감소에 따라서 SNP 표면의 전기적 이중 층(electrical double layer)의 두께가 감소되어 입자의 크기가 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 상기 언급한 바와 같이 SNP-2의 경우에도 실제 GPTMS의 도입량이 얼마 되지 않지 때문에 SNP의 안정성은 표면 전하에 의한 정전기적 반발력과 GPTMS에 의한 입체적 장애(steric repulsion)의 두 가지 효과에 의해 유지됨을 알 수 있다. 분석 결과, 순수 SNP와 GPTMS 처리된 SNPs 모두 음전하를 띄며 분산 안정성이 좋은 것을 확인할 수 있었다. Fig. 1에는 SNP에 대한 투과전자현미경 사진을 도시하였다. GPTMS의 함량에 따른 외관상의 차이점이나 입도 크기에 대한 변화는 없었으며, 모두 우수한 분산 상태를 나타내었다.

Fig. 2는 GPTMS 및 GPTMS로 소수화된 SNP의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. GPTMS에서 나타나는 피크는 GPTMS의 -CH₂- (2931-2854 cm⁻¹)와 에폭시(epoxides)의 약한 ring-stretching 밴드(1280-

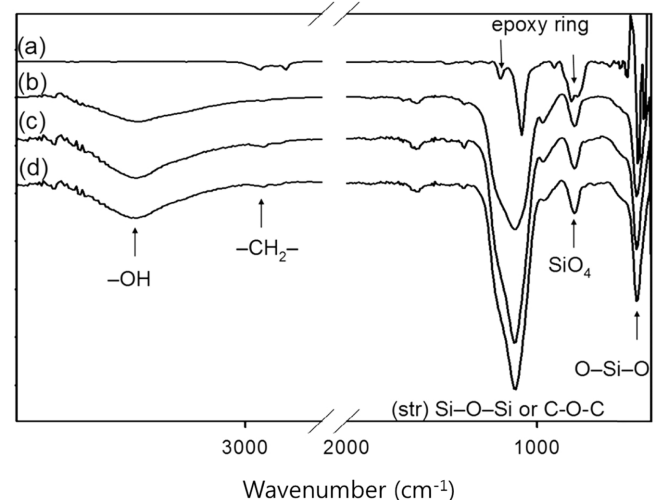


Fig. 2. FT-IR spectra of GPTMS and SNPs: (a) GPTMS, (b) SNP-0, (c) SNP-1, and (d) SNP-2.

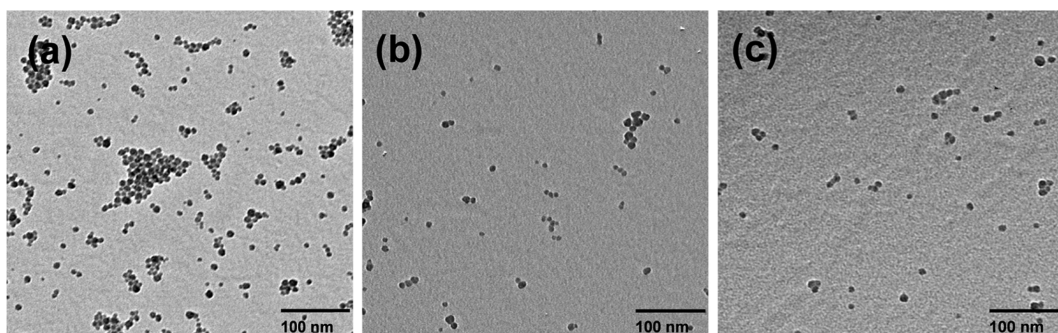


Fig. 1. TEM photographs of SNPs: (a) SNP-0, (b) SNP-1, and (c) SNP-2 (scale bar=100 nm, magnification=30,000).

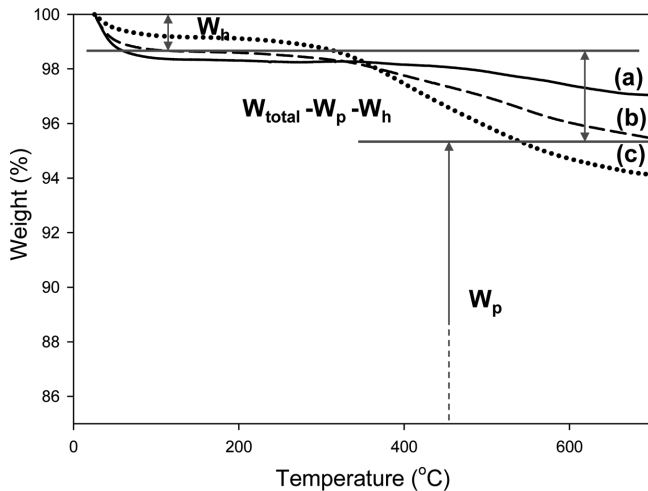


Fig. 3. Weight loss curves of SNPs obtained from thermogravimetric analyses: (a) SNP-0, (b) SNP-1, and (c) SNP-2. W_{total} is the total sample weight (100% basis), W_h is the weight loss from physically adsorbed H_2O (%), W_p is the weight of silica after thermal degradation (%).

1230 cm^{-1}), asymmetric 밴드(950-815 cm^{-1}), symmetric 밴드(880-750 cm^{-1})이다. 반응 전 SNP의 경우 free Si-OH, 물리적으로 흡착된 H_2O , H-O bending, asymmetric Si-O-Si, SiO_4 tetrahedron ring, O-Si-O deformation에 해당되는 피크는 각각 3734, 3429, 1627, 1118, 802, 470 cm^{-1} 의 파장 대에서 관찰되었으며, 소수화된 SNPs에서 새롭게 나타나는 피크는 $-CH_2-$ (2931-2854 cm^{-1})이며, 다른 특징기는 중첩되어 확인이 어려웠으나 실란의 가수분해에 의해 실란올 그룹에서 나오는 OH 특성 피크의 증가 및 실란의 알콕시 그룹이 SNP와 반응에 의해서 나타나는 Si-O-Si의 실록산(siloxane) 피크의 증가를 확인할 수 있었다[10-12].

Fig. 3은 TGA 분석을 통해 얻은 SNP-0, SNP-1 및 SNP-2의 질량 손실 곡선으로, 모든 곡선에서 상온부터 약 150 $^{\circ}C$ 까지 나타나는 질량 손실(W_h)은 SNPs에 물리적으로 흡착(physical adsorption)하고 있던 수분(H_2O)으로 보여지며 SNP의 소수화 증가에 따라 W_h 는 감소됨을 알 수 있다. SNP-1, SNP-2의 경우, 150~700 $^{\circ}C$ 사이의 질량 감소는 SNP에 결합되어 있던 GPTMS의 질량 손실($=W_{total}-W_p-W_h$)을 나타낸다. SNP-1에 비해 SNP-2의 GPTMS 질량 손실이 더 큼을 알 수 있다. 질량 손실을 통해 계산된 GPTMS의 결합 밀도는 SNP-1의 경우 $1.24 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, SNP-2의 경우 $1.99 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ 였다. 소수화 반응 시 도입된 GPTMS의 양이 각각 1.90×10^{-6} , $3.81 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ 이므로, 실제 SNP 표면에 도입된 GPTMS의 백분율은 각각 33, 53%였다.

Table 2. Degree of condensation values (D.C.¹ and D.C.²) of SNP and GPTMS, respectively, obtained from ^{29}Si CP/MAS NMR after deconvolution

응축 반응도(%)	SNP-0	SNP-1	SNP-2
D.C. ¹ (Q_n of SNP)	30.7	31.3	37.9
D.C. ² (T_n of GPTMS)	—	72.7	81.6

Fig. 4에 소수화 전 SNP(SNP-0)와 GPTMS로 소수화된 SNPs (SNP-1, SNP-2)의 ^{29}Si CP/MAS NMR 스펙트럼을 나타내었다. SNP-0는 -93.64, -101.55, -110.01 ppm에서 각각 Q_2 , Q_3 , Q_4 를 나타내는 피크를 얻을 수 있었으며, SNP-1와 SNP-2에서는 -57.53 ppm과 -66.44 ppm에서 각각 T_2 와 T_3 의 새로운 피크가 관찰되었다. 각 SNP의 NMR 피크를 분리하고 면적을 구한 후, 식 (1)과 (2)에 의해서 계산된 SNP의 응축 반응 백분율(D.C.¹)과 GPTMS의 응축 반응 백분율(D.C.²)을 Table 2에 정리하였다. D.C.¹의 경우, SNP-0와 비교했을 때 SNP-1에서 Q_2 의 구조가 주로 Q_3 , Q_4 의 구조로 변환된 것을 알 수 있다. SNP-2의 경우 Q_2 와 Q_3 가 확연하게 감소하고, Q_4 의 구조로 변환된 것을 확인할 수 있다. SNP에 관한 D.C.¹값은 각각 SNP-0가 30.7%, SNP-1이 31.3% 그리고 SNP-2가 37.9%로 계산되었으며, GPTMS의 측면에서 D.C.²값은 SNP-1이 72.7%, SNP-2가 81.6%로서 SNP-2에서 더 높은 값들을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이것은 높은 농도의 GPTMS가 SNP와 더 많이 반응하여 SNP의 Q_4 와 T_2 , T_3 가 증가한 결과이다[12].

3-2. SNPs/PUU 나노 복합체 필름의 구조 분석

Fig. 5에 에멀전 혼합법으로 제조된 SNPs/PUU20 나노복합체 에멀전의 투과전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 5에서 SNP-0/PUU20, SNP-1/PUU20 및 SNP-2/PUU20를 비교해보면 제조된 샘플의 형태는 모두 ‘산딸기’ 모양으로 SNP 입자가 PUU 입자 주위를 둘러싸고 있는 형태임을 알 수 있다. 이는 균일하게 혼합된 상태에서 전자현미경 샘플의 건조 시 물의 모세관력에 의해 크기가 작은 SNP가 상대적으로 크기가 큰 PUU 입자 주변에 달라 붙은 것으로 해석된다. GPTMS로 소수화된 SNPs/PUU 샘플에서도 응집 현상이 거의 없으며 분산 안정성이 우수한 것으로 관찰되었다.

Fig. 6은 SNP-0, SNP-1 및 SNP-2를 PUU의 20 wt.%로 도입하여 제조된 SNPs/PUU 에멀전을 오븐에서 건조하여 필름으로 제작한 후, 필름 내부에 분포되어 있는 SNP의 분산성과 모폴로지를 투과전자현미경으로 관찰된 사진을 나타낸다. SNP-0/PUU20의 경우에는 전체적으로 PUU 매트릭스 상에 SNP의 응집으로 분산성이 좋지 않음을 알 수 있다. SNP-1/PUU20과 SNP-2/PUU20 비교 시, GPTMS 함

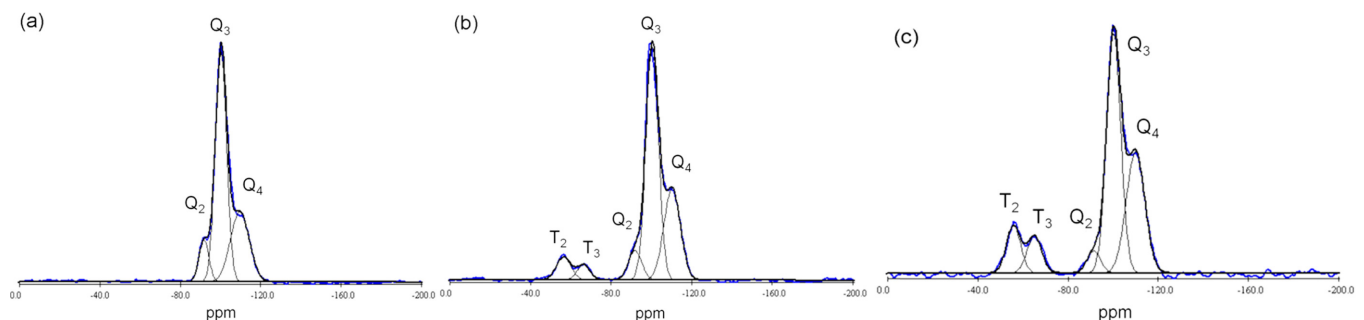


Fig. 4. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of SNPs before and after the GPTMS grafting: (a) SNP-0, (b) SNP-1, and (c) SNP-2.

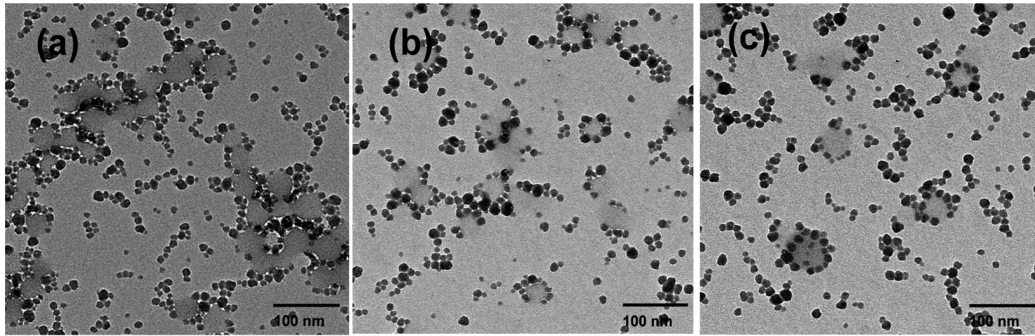


Fig. 5. TEM photographs of SNPs/PUU composite emulsions: (a) SNP-0/PUU20(pristine SNP was added to 20 wt.%), (b) SNP-1/PUU20 (GPTMS-grafted SNP-1 was added to 20 wt.%), and (c) SNP-2/PUU20(GPTMS-grafted SNP-2 was added to 20 wt.%) (scale bar=100 nm, magnification=30,000).

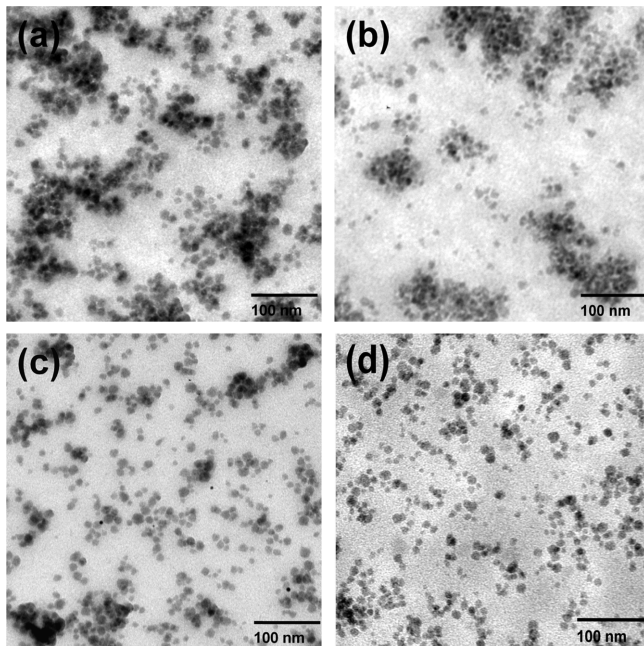


Fig. 6. TEM micrographs of microtomed SNPs/PUU nanocomposite films with 60 nm thickness: (a) SNP-0/PUU20 film (pristine SNP was added to 20 wt.%), (b) SNP-1/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-1 was added to 20 wt.%), (c) SNP-2/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-2 was added to 20 wt.%), and (d) SNP-2/PUU20 film after thermal curing (scale bar=100 nm, magnification=30,000).

량이 높은 SNP-2/PUU의 분산성이 더 우수한 것을 알 수 있다. 열경화 전 후의 경우, morphology와 분산성에서 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다.

Fig. 7에 순수한 PUU 필름 시편, SNP-0/PUU20 필름 시편 및 SNP-2/PUU20 필름 시편의 열경화 전후 시편의 FT-IR 스펙트럼을 도시하였다. 열경화 시 GPTMS로 소수화된 SNP-2의 에폭시 그룹의 개환(ring-opening) 반응이 일어나 PUU의 말단기인 NH_2 (1차 아민)과 반응하여 $-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 기를 형성하며, 다시 SNP가 PUU 말단에 남은 NH (2차 아민) 그룹과 반응하여 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}))_2-$ 기를 형성하게 된다. 순수 PUU 시편의 전형적인 피크로 아마이드 결합 N-H stretching 피크($3772\sim 3502\text{ cm}^{-1}$)가 약하게 나타났으며, N-H bend 피크와 C-N stretching 피크($1640\sim 1550\text{ cm}^{-1}$)를 확인할 수 있다. 추가로 우레탄의 free carbonyl C=O stretching 피크(1735 cm^{-1})와 C-N

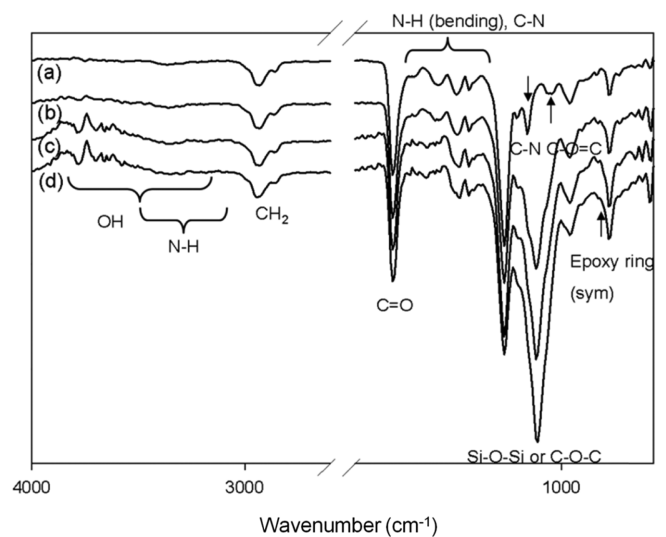


Fig. 7. FT-IR/ATR spectra of SNP/PUU nanocomposite films: (a) pristine PUU film, (b) SNP-0/PUU20 film (pristine SNP was added to 20 wt.%), (c) SNP-2/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-2 was added to 20 wt.%), and (d) SNP-2/PUU20 films after thermal curing at 200°C for 60 min.

stretch($1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$), urethane/ester 그룹의 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ stretching 피크(1041 cm^{-1})를 확인할 수 있었다.

SNP-0/PUU20 시편에서는 SNP에 기인한 Si-O-Si 피크(1111 cm^{-1})가 추가로 관찰되었으며, 열경화된 SNP-2/PUU20 필름에서도 아마이드 결합 N-H stretching 피크의 증가와 N-H bend 및 C-N stretching에 대한 피크에서 1차 아민의 두 개로 갈라진 피크와 2차 아민의 약하게 나타나는 피크의 감소를 관찰할 수 있었다. 3차 아민의 피크는 신축 진동을 하지 않기 때문에 직접적인 피크의 증가는 확인할 수 없지만 C-N 신축 진동 피크의 증가로서 3차 아민의 증가를 확인할 수 있었다. 또한 열경화 후에 SNP-2/PUU20의 817 cm^{-1} 에서 symmetric epoxy ring 피크의 미소한 감소를 통해 에폭시 그룹이 반응되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 8에 순수한 PUU 필름과 SNP-0/PUU20, SNP-1/PUU20 및 SNP-2/PUU20 나노복합체 필름의 X-선 회절 곡선을 나타내었다. $2\theta=19^\circ$ 에서 넓은 범위에 걸쳐 나타나는 피크는 PUU의 무정형(amorphous)의 소프트 세그먼트(soft segment)로부터 관찰되는 것으로 폴리올(polyol) 부분인 폴리에스터 세그먼트의 낮은 규칙성을 나타낸다. GPTMS로 소수화된 SNP가 도입된 경우 회절 피크의 폭이

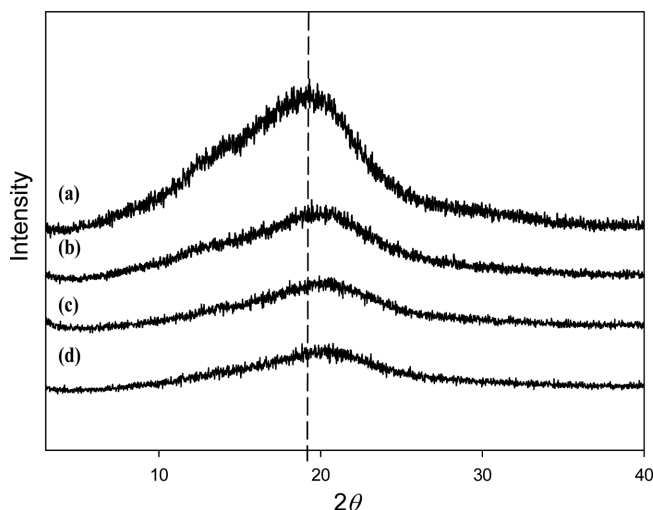


Fig. 8. XRD patterns of SNPs/PUU nanocomposite films: (a) pristine PUU film, (b) SNP-0/PUU20 film (pristine SNP was added to 20 wt.%), (c) SNP-1/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-1 was added to 20 wt.%), and (d) SNP-2/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-2 was added to 20 wt.%).

더욱 넓어지고 피크의 세기가 약해지는 것을 확인할 수 있으며, 전체적으로 피크가 오른쪽으로 이동하였다. 이것은 소수화된 SNP와 PUU 매트릭스의 폴리올 간의 상호 작용으로 소프트 세그먼트를 이루는 분자간 규칙성의 감소로 결정성 영역의 크기가 작아지는 반면 SNP 입자의 특성 피크($2\theta=21^\circ$)가 상대적으로 강하게 보여지는 것으로 해석된다[19].

3-3. SNPs/PUU 나노 복합체 필름의 열적-기계적 물성

Fig. 9는 SNP/PUU 나노복합체 필름에 대한 TGA 곡선으로 순수한 SNP와 GPTMS로 소수화된 SNP의 도입이 나노복합체 필름의 열 안정성에 미치는 영향을 나타내고 있다. 질량 손실 곡선 (a)는 전형적인 순수 PUU 필름의 질량 손실 곡선을 보이는데, 약 340 °C에서

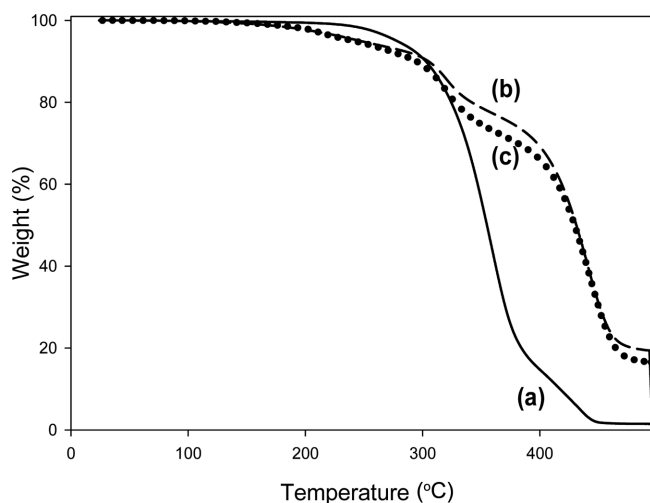


Fig. 9. Weight loss curves of SNPs/PUU nanocomposite films obtained from thermogravimetric analyses; (a) pristine PUU film, (b) SNP-0/PUU20 film (pristine SNP was added to 20 wt.%), and (c) SNP-2/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-2 was added to 20 wt.%).

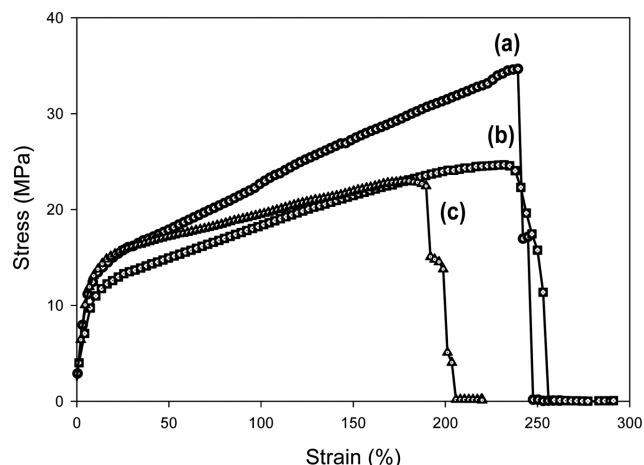


Fig. 10. Stress-strain curves of SNPs/PUU nanocomposite films: (a) pristine PUU film, (b) SNP-0/PUU05 film (pristine SNP was added up to 5 wt.%), and (c) SNP-0/PUU20 film (pristine SNP was added up to 20 wt.%).

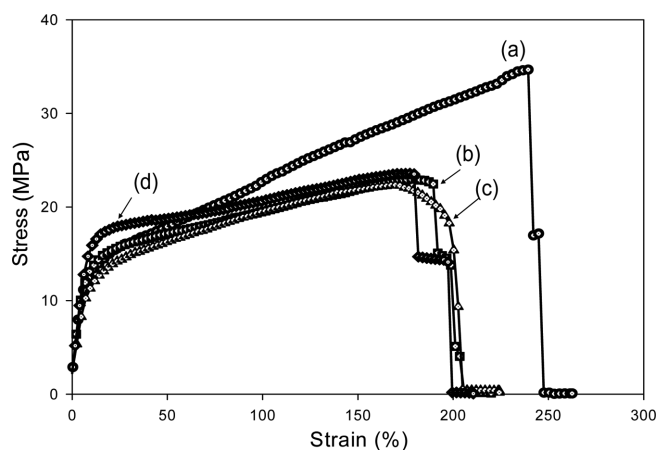


Fig. 11. Stress-strain curves of SNPs/PUU nanocomposite films with varying GPTMS content: (a) pristine PUU film, (b) SNP-0/PUU20 film (pristine SNP was added up to 20 wt.%), (c) SNP-1/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-1 was added up to 20 wt.%), and (d) SNP-2/PUU20 film (GPTMS-grafted SNP-2 was added up to 20 wt.%).

부터 PUU의 질량 감소가 시작되어 450 °C 부근에서 더 이상의 질량 감소가 없었다. 곡선 (b)와 (c)의 경우, 200~300 °C에서 SNPs이 물리-화학적으로 흡착되어 있는 수분의 질량 감소가 관찰되며 약 300 °C 부근에서부터 GPTMS의 질량 감소가 시작되어 (b)와 (c)간의 질량 손실의 차이가 발생함을 알 수 있다. SNP의 도입으로 고온에서의 열 안정성은 증가하였으나 소수화를 위한 GPTMS 도입에 따른 나노복합체 필름의 열 안정성의 차이는 미미한 것으로 관찰되었다.

Fig. 10~12는 UTM을 이용한 SNPs/PUU 나노복합체 필름의 기계적 강도를 측정된 결과로서, 각각 순수 SNP의 함량 변화, SNP 표면에 도입된 GPTMS 함량 및 GPTMS 열 경화 반응에 대한 영향을 주요 변수로 측정되었다. Fig. 10의 기계적 강도 분석에서는 SNP 함량에 따른 기계적 물성 변화를 평가하기 위해 GPTMS로 소수화시키지 않은 순수한 SNP을 각각 0, 5, 20 wt.%로 PUU 매트릭스에 도입하였다. 순수 PUU와 비교할 때 순수 SNP 함량 증가에 따라 Young's modulus 증가, tensile strength 감소 그리고 percentage strain이 감소

감 사

본 연구는 (주)POSCO 표면처리연구센터의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Krishnamoorti, R., Vaia, R. A. and Giannelis, E. P., "Structure and Dynamics of Polymer-layered Silicate Nanocomposites," *Chem. Mater.*, **8**, 1728-1734(1996).
2. Kornmann, X., Berglund, L. A. and Sterte, J., "Nanocomposites Based on Montmorillonite and Unsaturated Polyester," *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1351-1358(1998).
3. Huang, J. C., Zhu, Z. K., Yin, J., Qian, X. F. and Sun, Y. Y., "Poly(etherimide)/montmorillonite Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation: Morphology, Solvent Resistance Properties and Thermal Properties," *Polymer*, **42**, 873-877(2000).
4. Huang, X. and Brittain, W. J., "Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization," *Macromolecules*, **34**, 3255-3260(2001).
5. Moon, J. S., Park, J. H., Lee, T. Y., Kim, Y. W., Yoo, J. B., Park, C. Y., Kim, J. M. and Jin, K. W., "Transparent Conductive Film Based on Carbon Nanotubes and PEDOT Composites," *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1882-1887(2005).
6. Xie, X.-L., Mai, Y.-W. and Zhou, X.-P., "Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A Review," *Mater. Sci. Eng., R: Reports*, **R49**, 89-112(2005).
7. Lau, K.-T., Gu, C. and Hui, D., "A Critical Review on Nanotube and Nanotube/nanoclay Related Polymer Composite Materials," *Composites, B: Eng.*, **37B**, 425-436(2006).
8. Hughes, M., Shaffer, M. S. P., Renouf, A. C., Singh, C., Chen, G. Z., Fray, D. J. and Windle, A. H., "Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole," *Adv. Mater.*, **14**, 382-385(2002).
9. Barthet, C., Hickey, A. J., Cairns, D. B. and Armes, S. P., "Synthesis of Novel Polymer-silica Colloidal Nanocomposites Via Free-radical Polymerization of Vinyl Monomers," *Adv. Mater.*, **11**, 408-410(1999).
10. Petrovic, Z. S., Javni, I., Waddon, A. and Banhegyi, G., "Structure and Properties of Polyurethane-silica Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133-151(2000).
11. Kim, B. K., Seo, J. W. and Jeong, H. M., "Properties of Waterborne Polyurethane/nano Silica Composite," *Macromol. Res.*, **11**, 198-201(2003).
12. Chen, G., Zhou, S., Gu, G., Yang, H. and Wu, L., "Effects of Surface Properties of Colloidal Silica Particles on Redispersibility and Properties of Acrylic-based Polyurethane/silica Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, 339-350(2005).
13. Li, H., You, B., Gu, G., Wu, L. and Chen, G., "Particle Size and Morphology of Poly[styrene-co-(butyl acrylate)]/nano-silica Composite Latex," *Polym. Int.*, **54**, 191-197(2005).
14. Oliveira, F. C., Barros-Timmons, A. and Lopes-da-Silva, J. A., "Preparation and Characterization of Chitosan/SiO₂ Composite Films," *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 2816-2825(2010).
15. Palza, H., Vergara, R. and Zapata, P., "Improving the Thermal

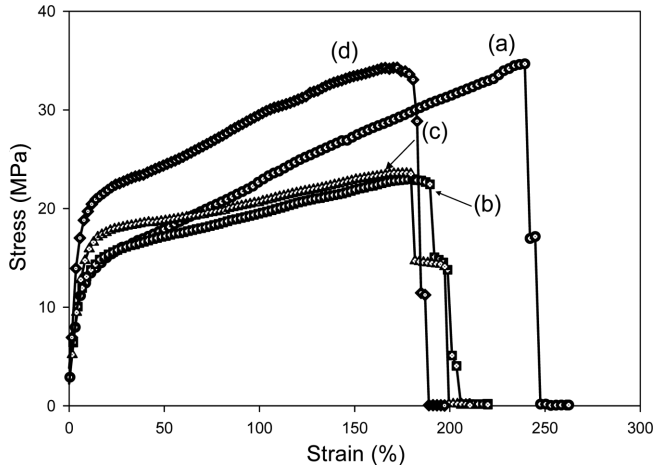


Fig. 12. Stress-strain curves of SNPs/PUU nanocomposite films before and after thermal curing: (a) pristine PUU film, (b) SNP-0/PUU20 film(pristine SNP was added up to 20 wt.%, before curing), (c) SNP-2/PUU20 film(GPTMS-grafted SNP-2 was added up to 20 wt.%, before curing), and (d) SNP-2/PUU20 film after curing.

함을 알 수 있다.

Fig. 11에서는 GPTMS 도입량이 증가할수록 modulus 증가, tensile strength 감소 그리고 percentage strain이 감소함을 알 수 있다. SNP-1 경우, 순수 PUU와 비교하여 modulus의 약간의 감소가 있으나 큰 변화로는 보이지 않는다. SNP-2의 경우, 가장 높은 증가를 보였다. Fig. 12에서 SNPs/PUU 필름의 열경화 반응 후 Young's modulus가 급격하게 증가된 것을 볼 수 있으며, tensile strength도 열경화 후 많이 증가함을 알 수 있다. 이것은 PUU 매트릭스와 GPTMS로 처리된 SNP 사이의 열경화 반응에 의해 SNPs/PUU 필름의 물성이 더욱 향상 되었다는 것을 증명하는 결과이다.

4. 결 론

에폭시 그룹을 가진 GPTMS로 그래프팅하여 소수화된 SNPs를 제조하고, 이를 PUU 에멀전과 혼합하여 SNPs/PUU 나노복합체 필름을 제조하였다. GPTMS를 이용한 SNP의 소수화는 MPTMS를 기준으로 각각 50, 100% 흡착 표면적에 해당하는 양을 도입하였으나, 실제 도입된 GPTMS의 양은 각각 33, 53%로, SNP-1의 경우 1.24×10^{-6} mol/m², SNP-2의 경우 1.99×10^{-6} mol/m²만 SNP 표면에 화학적으로 반응함을 ²⁹Si NMR 분석을 통해 확인할 수 있었다. 단순한 에멀전 혼합법을 이용하여 제조된 SNPs/PUU 복합 에멀전은 우수한 분산 안정성을 나타내었으며, 이를 건조하여 건조 시편을 제작하였다. 제조 후 필름의 열적, 기계적 물성 및 구조 분석을 통해 GPTMS로 소수화된 SNPs의 함량 및 열 경화 반응이 나노 복합체 필름의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. GPTMS 도입량이 0, 33%에서 53%로 증가함에 따라서 PUU 고분자 매트릭스 내 SNP의 분산성이 향상됨을 TEM 분석을 통해 확인하였으며, 제조된 SNs/PUU 나노복합체 필름은 GPTMS 도입량이 0, 33, 53%로 증가함에 따라서 또한, SNP 함량이 0, 5, 20 wt.%로 증가에 따라서 순수 PUU와 비교하였을 때 더 우수한 열 안정성과 Young's modulus 값을 나타내었다. 또한 열경화 반응 반응에 따라 모듈러스와 인장 강도가 급격하게 향상됨을 알 수 있었다.

- Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles," *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 899-905(2010).
16. Bliznyuk, V., Singamaneni, S., Kattumenu, R. and Atashbar, M., "Surface Electrical Conductivity in Ultrathin Single-wall Carbon Nanotube/polymer Nanocomposite Films," *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 164101/164101-164103(2006).
 17. Xiong, J., Zheng, Z., Qin, X., Li, M., Li, H. and Wang, X., "The Thermal and Mechanical Properties of a Polyurethane/multi-walled Carbon Nanotube Composite," *Carbon*, **44**, 2701-2707 (2006).
 18. Ki, H. S., Yeum, J. H., Choe, S., Kim, J. H. and Cheong, I. W., "Fabrication of Transparent Conductive Carbon Nanotubes/polyurethane-urea Composite Films by Solvent Evaporation-induced Self-assembly(EISA)," *Composite Sci. Tech.*, **69**, 645-650(2009).
 19. Wang, Z., Zhou, Y., Yao, Q. and Sun, Y., "Preparation, Characterization and Infrared Emissivity Study of Helical Polyurethane@SiO₂ Core-shell Composite," *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1404-1408(2009).
 20. Zeng, Z., Yu, J. and Guo, Z., "Synthesis of Composite Nanoparticles Bearing Epoxy Functional Groups: Encapsulation of Silica by Emulsion Polymerization of GMA," *J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Ed.*, **21**, 136-138(2006).
 21. Park, S.-J. and Cho, K.-S., "Filler-elastomer Interactions: Influence of Silane Coupling Agent on Crosslink Density and Thermal Stability of Silica/rubber Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 86-91(2003).
 22. Song, S. K., Kim, J.-H., Hwang, K.-S. and Ha, K., "Spectroscopic Analysis of Silica Nanoparticles Modified with Silane Coupling Agent," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **49**, 181-186(2011).
 23. Joseph, R., Zhang, S. and Ford, W. T., "Structure and Dynamics of a Colloidal Silica-poly(methyl methacrylate) Composite by ¹³C and ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy," *Macromolecules*, **29**, 1305-1312(1996).
 24. Nishiyama, N., Asakura, T. and Horie, K., "Condensation Behavior of a Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Studied by Silicon-29 and Carbon-13 NMR," *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 14-21(1988).
 25. Roberts, I. M., "Tungsten Coating: a Method of Improving Glass Microtome Knives for Cutting Ultra-thin Frozen Sections," *J. Microscopy*, **103**, 113-119(1975).